

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-122701

(43)Date of publication of application : 01.07.1985

(51)Int.Cl.

C01B 3/36

C10B 39/02

(21)Application number : 58-230508

(71)Applicant : NIPPON KOKAN KK <NKK>

(22)Date of filing : 08.12.1983

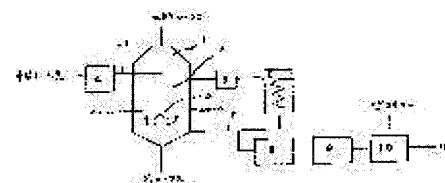
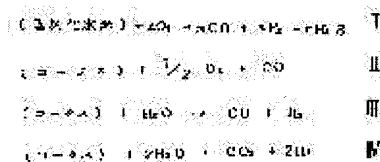
(72)Inventor : MATSUBARA KENJI
OKUYAMA YASUO
SHIMOYAMA IZUMI
FUJIMURA TAKEO
MURAKAMI YUKIO
HORIGUCHI MASAHIRO

(54) PRODUCTION OF HYDROGEN BY PARTIAL OXIDATION OF HEAVY HYDROCARBON IN CDQ EQUIPMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce hydrogen at a low cost by the efficient partial oxidation of heavy hydrocarbon while saving energy and eliminating carbon trouble by utilizing a coke dry-quenching equipment used in the manufacture of coke as a gas producer.

CONSTITUTION: The temp. of the prechamber 2 of a gas producer 1 is kept at about 920W980° C. Heavy hydrocarbon such as petroleum asphalt is preheated with a preheater 4 and introduced into the prechamber 2. At the same time, O₂ is blown into the prechamber 2 by a larger volume than the volume of O₂ required by a reaction represented by equation I, and the reaction temp. is kept at about 1,000W1,100° C. An excess of O₂ prevents a drop in temp. due to the endothermic reaction represented by the equation I by an exothermic reaction represented by equation II. In the cooling chamber 3, endothermic reactions represented by equations III, IV are caused by blowing steam to accelerate the cooling of lump coke. Gas produced by the partial oxidation of the heavy hydrocarbon is fed to a boiler 6 through a dust collector 5 to recover the sensible heat. The gas is desulfurized in a desulfurizer 9 and introduced into a pressure swing adsorber 10, where H₂ is separated.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-122701

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月1日

C 01 B 3/36
C 10 B 39/02

7918-4G
6785-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 CDQ設備における重炭化水素の部分酸化による水素製造法

⑯ 特 願 昭58-230508

⑰ 出 願 昭58(1983)12月8日

⑱ 発 明 者	松 原	健 次	横浜市磯子区洋光台4-38-8
⑱ 発 明 者	奥 山	泰 男	横浜市港北区篠原台町36-24
⑱ 発 明 者	下 山	泉	横浜市保土ヶ谷区常盤台363
⑱ 発 明 者	藤 村	武 生	横浜市鶴見区東寺尾中台21-11
⑱ 発 明 者	村 上	幸 雄	横浜市緑区東本郷町1008-12
⑱ 発 明 者	堀 口	正 裕	横浜市神奈川区浦島ヶ丘17 NHK社宅304
⑲ 出 願 人	日本鋼管株式会社		東京都千代田区丸の内1丁目1番2号
⑳ 代 理 人	弁理士 木村 三朗		外1名

明 細 書

1. 発明の名称

CDQ設備における重炭化水素の部分酸化による水素製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 重炭化水素を部分酸化して水素を製造する方法において、コークス乾式消火設備のプレチャンパー部に重炭化水素と酸素を吹込み、生成ガスを取得し、次いでボイラー等の排熱回収設備で該生成ガスの顕熱を回収し、熱回収後のガスを要すれば脱硫装置を経由しPSAに導入し、該ガスより水素を製造し、一方コークスの冷却を該コークス消火設備のクーリングチャンパー部へのスチーム吹込みによる吸熱反応と、顕熱回収した後の循環ガスを該クーリングチャンパー下部より吹込み冷却することを特徴とするCDQ設備による重炭化水素の部分酸化による水素製造法。

(2) 前記ボイラー排ガスをシフトコンバータに導入し水素を製造することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の重炭化水素の部分酸化による水

素製造法。

3. 発明の詳細な説明

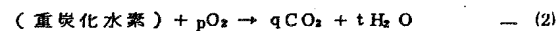
〔技術分野〕

本発明はコークス乾式消火設備(CDQ)をガス発生炉として有効活用し重炭化水素を部分酸化して水素を安価に製造する方法に関する。

〔従来技術〕

従来の重炭化水素を部分酸化することによつて(CO+H₂)ガスを多量に得る方法には、テキサコ法とTEC法が一般によく知られている。

テキサコ法は、



(2)式の発熱反応と(1)式の吸熱反応を組合せることにより、1200～1500℃の高温で86kg/cdGの高压下で行なうことを特徴としている。ところが原料中の約2%がススとなることが欠点である。

一方、TEC法によつて代襲される触媒部分酸化は、816～950℃で16kg/cdG程度の条件

で行なわれる。この場合、重要なのは、触媒であり、硫黄毒、 CH_4 生成を最小にスス発生を抑制することが要求される。

これ等の方式は、(2)式が必要なため必然的に O_2 使用量が多いので、TEC法では外熱式固定床方式を採用している。

また触媒も高価であり、寿命は2年程度と言われている。

従来法ではいまだスス発生皆無の触媒の製造には成功しておらず数多のスス発生は止むを得ないとされている。部分酸化法の欠点は、(2)式の反応が多くなる程 O_2 を多く必要とするだけでなく、生成ガス中に CO_2 が多くなり、後工程の CO_2 吸着装置の規模が大きくなり、~~後工程の CO_2 吸着装置の規模が大きくなり設備費を多く要する。~~

そのため、従来法では安価な重炭化水素を原料とするにもかかわらず、高価な、ナフサをスチームリフォーミングする H_2 製造法よりも経済性に劣る結果となつている。

TEC法とTEXACO法とを比較すると、TEC

法の方が少しだけ割安と言われている。

高圧で反応させるのも、 O_2 原単位を減少させるためであり、これは $\text{O}/\text{重炭化水素} \sim 1.1$ (kg/kg) (常圧)であるのが、70 atmでは0.85 (kg/kg)に低下することに起因すると言われている。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、重炭化水素の高付加価値化を図るプロセスにおいて、省エネルギー及びカーボントラブルの解消を図り、経済性ある重炭化水素の部分酸化による水素製造法を開発するにある。

〔発明の概要〕

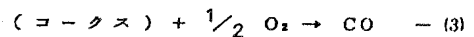
本発明者等は前述の従来技術並に目的に鑑み、コークス製造工場に使用されているCDQ設備に着目し、これをガス発生炉として活用することにより、重炭化水素を効率良く部分酸化し水素を製造し得ることを知見し発明したものであり、その要旨は重炭化水素を部分酸化して水素を製造する方法において、コークス乾式消火設備のプレチャンパー部に重炭化水素と酸素を吹込み、生成ガス

を取得し、次いでボイラー等の排熱回収設備で該生成ガスの熱熱を回収し、熱回収後のガスを脱硫装置P S Aに導入し、該ガスより水素を製造し、一方コークスの冷却を該コークス消火設備のクーリングチャンパー部へのスチーム吹込みによる吸熱反応と、顕熱回収した後の循環ガスを該クーリングチャンパー下部より吹込み冷却することの特徴とするCDQ設備による重炭化水素の部分酸化による水素製造法にある。

第1図は本発明法による工程図であり、第1図に基いて本発明を更に詳しく述べる。

本発明は前述の(2)式の反応を極力抑制するために、冶金用コークス製造のコークス炉(図示なし)から排出された赤熱コークスの顕熱の利用を(2)式の反応熱の代りに使用することを試みたものである。コークス顕熱回収設備(ガス発生炉)1は従来のCDQ設備の一部を改造したものである。このプレチャンパー部2の温度は920~980℃に保持されている。一方石油系重質油例えばアスファルト等の重炭化水素を予熱器4で予熱し、同

時に(1)式の反応に必要な O_2 量よりも多くの O_2 をプレチャンパー部2に吹込み反応温度を1000~1100℃に保持した。余剰 O_2 は次の(3)式の発熱反応で(1)式の吸熱反応による温度低下を防いだ。



一方クーリングチャンパー3部ではスチームを吹込み



(4)、(5)式の吸熱反応を生ぜしめコークス塊の冷却を促進させた。

循環ガスは排出コークスの温度を250℃以下にさせるためボイラー6の排ガスの一部を循環ガスライン7を経てクーリングチャンパー部3に循環させる。

重炭化水素の部分酸化によつて生成した生成ガスはダストコレクター5でダストを除いた後ボイラー6で顕熱を回収する。その後ガスは脱硫装置9で脱硫後P S A(圧カスイング吸着装置)10に導入され、 H_2 が分離されるが、シフトコンバ

ータ8を間に入れて、COをH₂に変換後P S A 10に導入することもできる。

斯くして重炭化水素をC D Qに導入し、C D Qの機能を有効に活用し(1)式反応をコークス顕熱の利用を図ることによりO₂使用量を減少し高付加価値の水素を製造するものである。

次に実施例に基づき以下に詳細に説明する。

[実施例]

実施例1

コークス炉から排出された赤熱コークスを50 T/Hでガス発生炉に改造したC D Q設備1に供給し、表1に示す石油系重質油を180℃に予熱し、28 t/hrで吹込むと同時に酸素をプレチャンバー2に15,680 Nm³/hr割合で吹込んだ。

炉下部3でのスチーム吹込み量は1400 kg/hrで循環ガス量は30,000 Nm³/hrであり、生成したガス組成は、ガス発生炉出口で、

CH ₄	0.8 容積%
CO	12.2 %

H ₂	65.0 %
CO ₂	3.7 %
H ₂ S	0.3 %
N ₂	0.5 %
H ₂ O	17.5 %

生成ガス量 278,000 Nm³/hr
であつた。

表1. アスファルト性状

軟化点 58.5℃

コンラドソンカーボン 20.8%

C	85.1 重量%
H	10.4 %
N	0.7 %
S	3.2 %
O	0.5 %
灰分	0.1 %

排出されたコークスは、高炉用コークスとして使用することが出来るものである。

またこの生成ガスを精製COGからH₂分離を目的としたP S A装置10に導き、H₂を分離することが出来た。

実施例2

コークス炉から発生したガスは安水スプレー後タールデカンターに導かれる。この時点でもこのガス中には次に示すように相当量の重炭化水素が含まれている

CO ₂	6.9 重量% (乾きガスベース)
C ₂ H ₆	18.0 %
O ₂	1.2 %
H ₂	10.8 %
CO	17.6 %
CH ₄	41.1 %
C ₂ H ₄	0.8 %
N ₂	3.6 %

この18重量%の重炭化水素の部分酸化を主目的として、C D Q設備1に粗COGを吹込んだ。47 t/Hrの赤熱コークス供給速度のとき、42,300 Nm³/Hr (約200℃に予熱)の粗COGを吹込むと同時にO₂を8,300 Nm³/hr吹込み、次のガス組成を得た。勿論C D Q下部3にスチーム吹込みを若干行なつ

た。循環ガスサイクルも実施した。

CO ₂	6.1 容積% (乾量ベース)
H ₂	69.7 %
CO	18.1 %
CH ₄	5.4 %
N ₂	0.7 %

このガスをP S A 10に導き、H₂分離することが出来た。場合によつては、シフトコンバーター(8)でCOをH₂に変換後、P S A 10に導くことも出来る。

[発明の効果]

本発明は重炭化水素を部分酸化することにより、高付加価値の水素と燃料ガスを、C D Q設備を若干改造することによりガス発生炉として利用し得ることができ本炉により、赤熱コークスの顕熱の利用と同時に、発生ガスをそのコークス塊をコレクターとして利用しうる安価な水素製造法である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明法の工程図である。

1: C D Q 2: プレチャンバー部 3: クー

リングチャンバー部 6 : ボイラー 7 : 循環ガ
スライン 9 : 脱硫装置 10 : P S A。

代理人 弁理士 木 村 三 朗

第 1 図

